

Gegenstand mit leicht reinigbarer Oberfläche und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Gegenstand mit leicht reinigbarer Oberfläche durch eine Doppelbeschichtung mit einer hydrophoben, eine mit freien OH-Gruppen reagierenden Komponente aufweisenden äußeren Schicht und einer inneren anorganischen Sol-Gel-Schicht.

Solche Gegenstände können aus keramischem Material bestehen, wie beispielsweise Fliesen, sanitärkeramische Produkte oder können Emails, wie z.B. Backofenmuffeln, Metalle, wie z.B. Edelstahl oder Kunststoffe sein. Eine bevorzugte Anwendung stellen Gegenstände aus Glas oder Glaskeramik dar, wie beispielsweise Backofen-Innenscheiben oder transparente Kamintüren, die jeweils hohen Temperaturen und/oder starken Verschmutzungen ausgesetzt sind und fortwährend gereinigt werden müssen, damit sie ihre Funktion voll erfüllen können.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung solcher beschichteten Gegenstände.

Es gibt eine Reihe von privat oder gewerblich benutzten Gegenständen, die starken Verschmutzungen ausgesetzt sind, d.h. bei denen es auf eine leichte Reinigbarkeit ankommt.

Gemäß dem Stand der Technik werden Gegenstände, die Verschmutzungen ausgesetzt sind, typischerweise entweder mit hydrophoben Lösungen behandelt oder mit hydrophilen, photokatalytischen Schichten versehen.

Hydrophobe Oberflächen können auf unterschiedliche Weise erzeugt werden. Zum einen kann, wie in der Keramikindustrie, eine aus einem anorg.-org.-Nanopartikelnetzwerk bestehende Schicht über ungesättigte organische Gruppen thermisch oder mit UV-Licht vernetzt werden. Typisches Beispiel sind die anorganisch-organischen Hybridpolymere, die unter der Marke ORMOCER® des Fraunhofer Instituts für Silicatiforschung bekannt sind. Zum anderen gibt es eine Vielzahl von hydrophoben, organischen Lösungen, die nach der Fertigung oder auch vom Endkunden appliziert werden können (z.B. Lösungen, die unter der Marke „Clear Shield®“ bekannt geworden sind). Die WO 00/37 374 zeigt ein Beispiel für diesen Lösungsansatz. Diese Ansätze sind mechanisch nicht sehr beständig und sind auch durch die organischen Komponenten in der max. Einsatztemperatur begrenzt.

Hydrophile, photokatalytische Schichten werden z.B. von Pilkington („Aktiv Glas®“) als leicht reinigbare Fassadengläser angeboten. Um eine Reinigungswirkung zu erzielen, ist dabei eine Aktivierung durch UV-Licht zwingend nötig. Außerdem ist die Abbaurate sehr niedrig und nicht für Kontaktverschmutzungen geeignet.

An vorstehende Gegenstände mit leicht reinigbaren Oberflächen werden in der Praxis anwendungsspezifische Anforderungen gestellt, die zum Teil sehr hart sind. Beispielsweise werden an die Schichten von Backofen-Innenscheiben folgende Anforderungen gestellt.

- Temperaturbeständigkeit von 300° C/100 h
- leichte Reinigung bei diversen Direktverschmutzungen (z.B. Käse, Ketchup, Quark, Lebensmittelmischungen, Schweinebauch, Pflaumenmus) bei hohen Temperaturen (bis 300° C)

- mechanische Beständigkeit (Radiertest, Schrubbstest mit gängigen Reinigungstüchern oder Schwämmen, wie z.B. mit einem Mikrofasertuch)
- chemische Beständigkeit gegen diverse Reinigungsmittel, wie z.B. Backofenspray, Spülmittel, Essigreiniger, und Lebensmittel.

Es sind keine Gegenstände mit leicht reinigbaren Oberflächen bekannt, die allen vorgenannten Anforderungen genügen. Dies gilt auch für die Gegenstände und die zugehörigen Herstellungs-Verfahren nach der EP 0 891 953 A1 und der DE 100 18 671 A1, deren Oberfläche jeweils eine Doppelbeschichtung trägt.

Die DE 100 18 671 A1 offenbart einen Gegenstand aus insbesondere Glas oder keramischem Material, mit einer dünnen Unterschicht aus einer Metallverbindung, insbesondere aus anorganischen oder organischen Verbindungen mit vorzugsweise 4-wertigen Metallen wie Si, Al, Ti, Zr, die als Dispersion durch Spritzen oder Tauchen oder durch Pulverbestäuben, aber auch durch entsprechende Sole oder Gele auf die Oberfläche des Gegenstandes aufgetragen und bei sehr hohen Temperaturen unter Zersetzung der organischen Anteile ausgebrannt werden. Auf diese Unterschicht wird nach ihrer Abkühlung eine äußere hydrophobe organische Schicht aus Siloxane, Silane, Fluorsilanpolyurethane oder Tetrafluorpolyethylene mit bekannten Methoden aufgetragen und angetrocknet.

Die EP-Schrift beschreibt einen Gegenstand aus Glas mit einer ersten, unteren Schicht aus Kieselerde (Silica) und einer zweiten, äußeren, silanhaltigen hydrophoben Schicht. Auch bei diesem Gegenstand wird die Kieselschicht ausgebrannt, bevor die hydrophobe Schicht appliziert wird.

Nach einschlägigen Erfahrungen sind diese bekannten Doppel-Schichten im Reinigungsprozeß nicht ausreichend beständig. Durch die hohen Ausbrenntemperaturen, die zu einer glasigen Unterschicht führen, reagieren sich die reaktiven Gruppen in der Unterschicht weitestgehend ab, so daß die chemischen Bindungen mit Partnern in der äußeren hydrophoben Schicht äußerst klein sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den eingangs bezeichneten Gegenstand mit einer Beschichtung zu versehen, die die vorstehend aufgeführten, für Backofen-Innenscheiben notwendigen Tests besteht.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt durch einen Gegenstand mit leicht reinigbarer Oberfläche durch eine Doppelbeschichtung mit einer hydrophoben, eine mit freien OH-Gruppen reagierenden Komponente aufweisenden äußeren Schicht und einer inneren anorganischen Sol-Gel-Schicht, bei dem erfindungsgemäß die äußere hydrophobe Schicht auf einer mit mäßigen Temperaturen bis maximal 100° C nur angetrockneten, sehr reaktiven inneren Sol-Gel-Schicht aufgebracht und durch Kondensationsreaktionen fest mit dieser chemisch verankert ist, und erst das Doppelschichtsystem auf der Oberfläche des Gegenstandes bei Temperaturen über 50° C eingebrannt ist.

Verfahrensmäßig gelingt die Aufgabe durch ein Verfahren zum Herstellen eines Gegenstandes mit leicht reinigbarer Oberfläche durch eine Doppelbeschichtung, mit den Schritten:

- Applizieren einer inneren anorganischen Sol-Gel-Schicht direkt auf die Oberfläche des Gegenstandes mit herkömmlichen Verfahren in einem ersten Schritt
- Trocknen der inneren Sol-Gel-Schicht bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 100° C,

- Applizieren einer äußeren hydrophoben, eine mit freien OH-Gruppen reagierenden Komponente aufweisenden Schicht mit bekannten Verfahren auf die reaktive innere Sol-Gel-Schicht in einem zweiten Schritt, und
- Einbrennen des Doppelschichtsystems auf der Oberfläche des Gegenstandes.

Durch das erfindungsgemäße zweischichtige Verfahren ist es möglich, Gegenstände mit einer visuell unauffälligen, mechanisch beständigen und leicht reinigbaren Schutzschicht herzustellen. Da die Unterschicht, die innere Sol-Gel-Schicht, nicht, wie im bekannten Fall, ausgebrannt wird, sondern bei gegenüber den sehr hohen Ausbrenntemperaturen relativ mäßigen Temperaturen zunächst nur angetrocknet wird, bleiben die reaktiven Gruppen, d.h. die OH-Gruppen der Sol-Gel-Schicht erhalten und können mit Molekülen der hydrophoben Oberschicht eine chemische Bindung eingehen, insbesondere durch eine Kondensationsreaktion. Wesentlich für die Erfindung ist daher die noch sehr reaktive untere Sol-Gel-Schicht, das anorganische Sol-Gel-Netzwerk, die durch eine Kondensationsreaktion die zweite Schicht fest verankert. Diese zweite Schicht ist stark hydrophob und damit schmutzabweisend.

Die Sol-Gel-Methode ist bekanntlich eine Methode, mit der mechanisch beständige Metalloxid-Schichten hergestellt werden können. Dabei wird eine Reaktion von metall-organischen Ausgangsmaterialien im gelösten Zustand für die Ausbildung der Schichten ausgenutzt. Durch eine gesteuerte Hydrolyse und Kondensationsreaktion der metallorganischen Ausgangsmaterialien baut sich eine typische Metalloxid-Netzwerkstruktur, d.h. eine Struktur, in der die Metallatome durch Sauerstoffatome miteinander verbunden sind, auf, einhergehend mit der Abspaltung von Reaktionsprodukten wie Alkohol und Wasser.

Durch Zugabe von Katalysatoren kann dabei die Hydrolyse-reaktion beschleunigt werden.

Die untere Schicht stellt sich daher als Gel aus metallorganischen Materialien dar, wobei im Fall der Erfindung als Metalle vorzugsweise Ti, Si, Zr, Al, Sn in Frage kommen.

Sie hat typischerweise eine Dicke von 10 nm bis 1 µm und wird mit herkömmlichen Verfahren, bevorzugt mit dem Sprüh- oder Tauchverfahren, auf die Oberfläche des zu beschichteten Gegenstandes, vorzugsweise ein Glassubstrat, appliziert.

Neben dem Verfahren des Sprühens oder Tauchens sind alle dem Fachmann bekannten Verfahren einsetzbar, z.B. auch Schleuder-Verfahren oder Dampfabscheide-Verfahren (VD, vorzugsweise CVD-Verfahren).

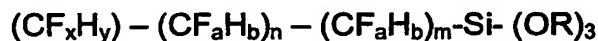
Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Oberfläche des Gegenstandes vor der Beschichtung mit der Sol-Gel-Schicht aktiviert. Derartige Aktivierungsverfahren sind vielfältig und dem Fachmann bekannt und umfassen Oxidation sowie Plasmabehandlungen oder auch Behandlung mit Säure und/oder Laugen. Ebenso ist es möglich, vor der Beschichtung des erfindungsgemäßen Gegenstands an diesen Stellen eine oder mehrere Haftvermittlerschichten aus Gas- oder Flüssigphase aufzutragen. Derartige Haftvermittlerschichten sind vielfältig und dem Fachmann bekannt, sowie leicht für das jeweilige Substratmaterial zu ermitteln. Ein üblicher Haftvermittler sind Silane und Silanole, die reaktive Gruppen aufweisen. In einzelnen Fällen ist es zweckmäßig, die Substratoberfläche zuvor aufzurauben, beispielsweise mechanisch durch Sandstrahlen oder chemisch, beispielsweise durch Anätzen.

Auch andere physikalische Methoden, wie Corona-Entladung, Beflammen, UV-Behandlung sind anwendbar, ebenso Kombinationen der vorgenannten Maßnahmen.

Auf diese Sol-Gel-Schicht wird dann nach einer Trocknungszeit von bevorzugt < 6 h bei Raumtemperatur oder darüber hinausgehenden Temperaturen bis ca. 100° C, (siehe auch Beispiel 6) in einem zweiten Schritt eine hydrophobe Schicht, bevorzugt ein perfluoriertes Silan mit einer Dicke < 5 nm oder Sol-Gel-Mischungen mit einer hydrophoben Komponente mit einer Dicke von 5 nm bis 1 µm, bevorzugt 10 nm bis 150 nm, mit bekannten Verfahren appliziert, vorzugsweise aufgesprüht.

Die zweite Schicht enthält als hydrophobe Komponenten bevorzugt Fluoralkyl-Silane.

Im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugte Silane weisen die allgemeine Formel



auf, worin x und y unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 ist und $x + y = 3$ ergibt, a, a' und b, b' unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind und $a + b$ sowie $a' + b' = 2$ ergibt und n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet und zusammen maximal 30 ergeben und R ein geradkettiger, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter (ggf. Heteroatome aufweisender) C_1 – bis C_8 -Alkylrest ist. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl-, Ethyl- und Propylreste, sowie deren Aminoderviate. Erfindungsgemäß sind Silane bevorzugt, die Heteroatome bzw. Heteroatome umfassende funktionelle Gruppen aufweisen, welche die Wasserlöslichkeit des Silans erhöhen bzw. vermitteln.

Die Sol-Gel-Schicht muß vor dem Besprühen der hydrophoben Lösung soweit verfestigt sein, daß es zu keinen Verlaufstörungen, wie z.B. Zusammenziehen der Beschichtung, kommt. Durch die Aufbringung der hydrophoben-Sprühlösung auf die angetrocknete, sehr reaktive innere Sol-Gel-Schicht, erfolgt eine intensive Durchdringung, Belegung und Vernetzung der hydrophoben Komponente mit der inneren Sol-Gel-Schicht.

Anschließend wird das Doppel-Schichtsystem bei 50° - 450° C, bevorzugt 250° C – 380° C, für 2 min bis 2 h eingebrannt.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt neben den guten Reinigungsergebnissen auch in einer deutlichen Verringerung der Prozesszeiten.

Durch Einstellung der Sprühparameter können die Verlauf- und Trockenzeit der Sol-Gel-Schicht derart gesteuert werden, so daß beide Schichten in einem Sprühdurchgang mit zwei Sprühköpfen aufgebracht werden können. Das energieintensive Ausbrennen der Unterschicht, d.h. der inneren Sol-Gel-Schicht zur glasigen Schicht, entfällt.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1 a:

Eine SiO₂-Unterschicht auf ein Glassubstrat wird derart hergestellt, daß gewichtsgleiche Mengen an Kieselsäureester und alkoholischem Lösungsmittel kurz zusammen gerührt werden. Anschließend wird 25 Gew.-% Wasser zur Lösung gegeben und zusammen mit geringen Mengen Katalysator (Salzsäure) verrührt und 1 Tag ruhen lassen. Für die Applikation wird das so hergestellte Konzentrat noch einmal mit Alkohol verdünnt, für das Sprühverfahren werden Mischungen von 4 g Konzentrat zu 320 g Alkohol besonders bevorzugt.

Beispiel 1 b:

Eine Mischoxid-Unterschicht wird derart hergestellt, daß zu dem Konzentrat aus Beispiel 1 a ein Konzentrat aus Titan im Gew.-Verhältnis 1 : 2 gegeben wird. Das Titankonzentrat wird aus TiCl_4 und Ethanol hergestellt, indem eine Lösung aus 128 g/L hergestellt wird. Für den Einsatz von Lösungen, die im Sprühverfahren verarbeitet werden, werden 8 g des SiO_2 -Konzentrats und 4 g des Titankonzentrats mit 320 g Alkohol verrührt.

Beispiel 2 a:

Eine hydrophobe Schicht wird derart hergestellt, daß ein hydrophobes Silan (z.B. Degussa, F8261) und ein Katalysator (Essigsäure) in einem Gew.-Verhältnis von 1 : 70 in Aceton angerührt wird. Diese Lösung wird dann auf eine Unterschicht der Beispiele 1 a und 1 b aufgetragen.

Beispiel 2 b:

Eine weitere hydrophobe Schicht wird derart hergestellt, daß gewichtsgleiche Mengen an Kieselsäureester und alkoholischem Lösungsmittel kurz zusammen gerührt werden. Anschließend werden 5 Gew.-% hydrophobes Silan (z.B. Degussa, F8800) mit der Lösung verrührt. Anschließend werden 22 Gew.-% eines Gemischs aus Wasser und wenig Katalysator (Salzsäure) langsam eingerührt. Das entstandene Konzentrat ruht dann für 4 h. Eine Sprühlösung wird hergestellt, indem das Konzentrat und Aceton im Gew.-Verhältnis von 1 : 20 gemischt werden. Diese Lösung wird dann auf eine Zwischenschicht der Beispiele 1 aufgetragen.

Beispiel 3:

Ein weiteres hydrophobes Schichtsystem wird erhalten, indem man eine käuflich zu erwerbende, hydrophobe, mit freien OH-Gruppen reagierende Lösung (z.B. NanoTop®, Fa. Flexotec, oder Easy-to-Clean-Produkte der Fa. Nano-X) auf eine der Unterschichten aus

Beispiel 1 appliziert und gemäß dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren auf ein Glas-Substrat aufträgt.

Beispiel 4:

Die Unterschicht der Beispiele 1 wird mit einem gängigen Sprühverfahren auf wärmereflektierendes Substratglas aufgetragen. Für eine möglichst gute Verstäubung wird eine Mikro-Sprühdüse (Fa. Krautzberger) eingesetzt. Die Trocknung der Unterschicht erfolgt bei Raumtemperatur.

Die hydrophobe Schicht (Beispiele 2) wird mit einer Mikro-Sprühdüse auf die angetrocknete Unterschicht appliziert. Das komplette System wird dann bei 300° C/20 min derart eingebrannt, dass die organischen Bestandteile nicht zersetzt werden, aber eine sehr gute (Kondensations-) Reaktion zwischen sowie in den Schichten und dem Substrat gewährleistet ist.

Beispiel 5:

Um die Überlegenheit der nicht ausgebrannten unteren Sol-Gel-Schicht der Beschichtung nach der Erfindung gegenüber einer ausgebrannten Sol-Gel-Schicht nach dem Stand der Technik zu zeigen, wurden zwei entsprechende Proben angefertigt und getestet.

Wie im Beispiel 1 wurde auf zwei gleiche Substrate jeweils eine SiO₂-Schicht durch Sprühen aufgebracht. Eine Probe wurde in einem Ofen bei 500° C 30 Minuten lang erhitzt, wogegen die zweite Probe bei Raumtemperatur unter Raumumgebungsbedingungen gehalten wurde.

Anschließend wurden beide Substrate wie im Beispiel 2 a mit einem Fluorsilan durch Sprühen beschichtet und dann für 20 Minuten bei 300° C hitzebehandelt.

Beide Proben wurden dann durch mechanisches Reiben der beschichteten Oberfläche mit einem nassen Filzkissen unter einer Last von 1 kg getestet. Nach einer vorgegebenen Anzahl von Reibzyklen wurde jeweils der Kontaktwinkel von Wasser an der geriebenen Oberfläche gemessen. Wie aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist, zeigt die Probe nach dem Stand der Technik mit der ausgebrannten SiO_2 -Unterschicht eine rapide Abnahme des Kontaktwinkels mit der Zahl der Reibzyklen gegenüber der zweiten erfindungsgemäß beschichteten Probe mit nicht ausgebrannter SiO_2 -Unterschicht.

Zahl der Reibzyklen	Kontaktwinkel von Wasser	
	Stand der Technik SiO_2 -Schicht ausgebrannt bei 500° C	Erfindung SiO_2 -Schicht nicht ausgebrannt
0	103	108
500	100	105
1000	68	96
1500	-	97

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen lassen sich mit XPS an den zuvor mechanisch belasteten Stellen bestätigen. So zeigen stöchiometrische Untersuchungen, daß der atomare Fluoranteil im Bereich der Informationstiefe des XPS (2 – 4 nm) bei der Probe mit der ausgebrannten Unterschicht nur ca. halb so hoch ist wie bei der erfindungsgemäß nicht vor der zweiten Beschichtung ausgebrannten Probe.

XPS-Messung bei 45°	Stand der Technik At%	Erfindung At%

nach 1000 Zyklen mechanischer Belastung	10,2	
nach 1500 Zyklen mechanischer Belastung		19,9

Die Beständigkeit der Schichten ist demnach stark abhängig von der Temperaturbehandlung der Unterschicht. Die erfindungsgemäße Schicht zeigt dabei deutliche Vorteile.

Beispiel 6:

Zur Untersuchung der optimalen Liegezeit zwischen dem Aufbringen der hydrophoben äußeren Schicht auf die nicht ausgebrannte Unterschicht wurden Proben entsprechend Beispiel 2 a mit unterschiedlichen Liegezeiten hergestellt. Die Liegezeiten betrugen 5 Minuten bis 1 Woche unter normalen Labor-Umgebungsbedingungen. Differenzen hinsichtlich der Abriebbeständigkeit der Doppelschicht, durchgeführt mit vereinfachten Backofen-Reinigungstests konnten praktisch nicht festgestellt werden. Im Hinblick auf die wegen der Wirtschaftlichkeit anzustrebenden kurzen Prozesszeiten sollte daher die Liegezeit generell realtiv kurz gehalten werden.

Aber auch aus anderen Gründen sollte die Liegezeit einen gewissen Zeitraum nicht überschreiten. Um diese Grenze festzulegen, wurden die vorgenannten Vergleichsproben (mit unterschiedlichen Liegezeiten) wie im Beispiel 5 jeweils mit einem nassen Filzkissen mechanisch gerieben. Die nachfolgende Tabelle zeigt den Kontaktwinkel vor und nach 500 Reibzyklen von drei Proben mit Liegezeiten von 0,5, 6 oder 24 Stunden vor dem Aufbringen der hydrophoben Schicht. Wie man erkennt, veränderte sich bei der Probe mit der Liegezeit von 0,5 h der Kontaktwinkel praktisch nicht; er bleibt hoch. Für Proben mit einer Liegezeit von länger als 0,5 Stunden fällt der Kontaktwinkel dramatisch

ab. Daher werden kurze Liegezeiten bevorzugt, die 6 Stunden nicht überschreiten sollten.

Liegezeit (in Stunden)	Kontaktwinkel von Wasser vor den Reibzyklen	Nach 500 Reibzyklen
0,5	108	105
6	108	61
24	105	59

Soweit die Ausführungsbeispiele.

Die Gegenstände, die mit der erfindungsgemäßen Doppelschicht versehen sind, können aus keramischem Material bestehen, wie beispielsweise Fliesen, sanitärkeramische Produkte, oder können Emails, wie z.B. Backofenmuffeln, Metalle, wie z.B. Edelmetalle oder Kunststoffe sein. Eine bevorzugte Anwendung stellen Gegenstände aus Glas oder Glaskeramik dar, wie beispielsweise Backofen-Innenscheiben oder transparente Kamintüren, die jeweils hohen Temperaturen und/oder starken Verschmutzungen ausgesetzt sind und fortwährend gereinigt werden müssen.

Patentansprüche

1. Gegenstand mit leicht reinigbarer Oberfläche durch eine Doppelbeschichtung, mit einer hydrophoben, eine mit freien OH-Gruppen reagierenden Komponente aufweisenden äußeren Schicht und einer inneren anorganischen Sol-Gel-Schicht,
dadurch gekennzeichnet, dass die äußere hydrophobe Schicht auf einer mit mäßigen Temperaturen bis maximal 100° C nur angetrockneten, sehr reaktiven inneren Sol-Gel-Schicht aufgebracht und durch Kondensationsreaktionen fest mit dieser chemisch verankert ist, und erst das Doppelschichtsystem auf der Oberfläche des Gegenstandes bei Temperaturen über 50° C eingebrannt ist.
2. Verfahren zum Herstellen eines Gegenstandes mit leicht reinigbarer Oberfläche durch eine Doppelbeschichtung, mit den Schritten:
 - Applizieren einer inneren anorganischen Sol-Gel-Schicht direkt auf die Oberfläche des Gegenstandes mit herkömmlichen Verfahren in einem ersten Schritt,
 - Trocknen der inneren Sol-Gel-Schicht bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 100° C,
 - Applizieren einer äußeren hydrophoben, eine mit freien OH-Gruppen reagierenden Komponente, aufweisenden Schicht mit bekannten Verfahren auf

- die reaktive innere Sol-Gel-Schicht in einem zweiten Schritt, und
- Einbrennen des Doppelschichtsystems auf der Oberfläche des Gegenstandes.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem eine innere Sol-Gel-Schicht mit einer Stärke von 10 nm bis 1 μ m appliziert wird.
 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die innere Sol-Gel-Schicht nach dem Sprüh- oder Tauchverfahren verfahren appliziert wird.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem die Sol-Gel-Schicht in einem Zeitraum von bevorzugt < 6 h je nach angewendeter Temperatur getrocknet wird.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, bei dem eine vorangehende Aktivierung der zu beschichtenden Fläche des Gegenstandes erfolgt, z.B. durch physikalische Methoden, wie Corona-Entladung, Beflammen, UV-Behandlung, Plasmaaktivierung und/oder mechanische Methoden, wie Aufrauen, Sandstrahlen, und/oder chemische Methoden, wie Ätzen, Aufbringen einer oder mehrerer geeigneter Haftvermittlerschichten aus der Gas- oder Flüssigphase.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, bei dem ein perfluoriertes Silan oder eine Sol-Gel-Mischung mit einem perfluorierten Silan als äußere Schicht auf die getrocknete innere Schicht appliziert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die äußere Schicht durch Aufsprühen appliziert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 4 und Anspruch 8, bei dem die Sprühparameter unter Kontrollierung der Verlauf- und Trockenzeit der inneren Sol-Gel-Schicht so eingestellt werden, daß beide Schichten in einem Sprühdurchgang aufgebracht werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die hydrophobe Lösung für die äußere Schicht auf die sich ausbildende, sehr reaktive innere Sol-Gel-Schicht aufgebracht wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, bei dem das Doppelschichtsystem bei 50°- 450° C für 2 min bis 2 h eingebrannt wird.
12. Gegenstand nach Anspruch 1 sowie hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß er aus einem keramischen Material, wie z.B. Fliesen oder sanitärkeramische Produkte, aus Emails, wie z.B. Backofenmuffeln, aus Metallen, wie z.B. Edelstahl, aus Kunststoffen oder aus Glas/Glaskeramik, wie z.B. Backofen-Innenscheiben oder transparenten Kamintüren besteht, die jeweils hohen Temperaturen und/oder starken Verschmutzungen ausgesetzt sind und fortwährend gereinigt werden müssen, damit sie ihre Funktion voll erfüllen können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP2004/012370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/42 C04B41/89 C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 891 953 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 20 January 1999 (1999-01-20) cited in the application claims 1,6 page 4, line 10 - line 13 examples 1,3A1A,4A1B	1-12
X	EP 1 142 845 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 10 October 2001 (2001-10-10) claims 1-4 examples page 7, line 19 - line 20 page 7, line 30 - line 33 page 7, line 38 - line 58	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2005

Date of mailing of the international search report

24/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP2004/012370

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0891953	A	20-01-1999	US	6338905 B1	15-01-2002
			EP	0891953 A1	20-01-1999
EP 1142845	A	10-10-2001	JP	2001287971 A	16-10-2001
			CN	1319628 A	31-10-2001
			EP	1142845 A1	10-10-2001
			US	2001031364 A1	18-10-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C17/42 C04B41/89 C23C28/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 891 953 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 20. Januar 1999 (1999-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6 Seite 4, Zeile 10 - Zeile 13 Beispiele 1,3A1A,4A1B	1-12
X	EP 1 142 845 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) Ansprüche 1-4 Beispiele Seite 7, Zeile 19 - Zeile 20 Seite 7, Zeile 30 - Zeile 33 Seite 7, Zeile 38 - Zeile 58	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. des Aktenzeichens

PCT/EP2004/012370

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0891953	A	20-01-1999	US	6338905 B1	15-01-2002
			EP	0891953 A1	20-01-1999
EP 1142845	A	10-10-2001	JP	2001287971 A	16-10-2001
			CN	1319628 A	31-10-2001
			EP	1142845 A1	10-10-2001
			US	2001031364 A1	18-10-2001